

**ГЕНЕРАТОР СМЕСИ  $H_2Se-H_2$   
НА ОСНОВЕ ОРОШАЕМОЙ СЕЛЕНОМ НАСАДКИ.  
ЧАСТЬ 1. РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАТОРА**

© Н. Д. Роенков, С. Е. Александров

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,  
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29  
E-mail: roenkov\_nd@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 сентября 2019 г.

После доработки 28 февраля 2020 г.

Принята к публикации 19 октября 2020 г.

*Рассмотрены генераторы смеси  $H_2Se-H_2$  на основе орошаемой жидким селеном насадки с добавлением селена из внешнего источника. Генераторы такого типа могут использоваться в разных процессах, в том числе требующих длительного непрерывного генерирования смеси с высокостабильными характеристиками, что генераторы других типов обеспечить не могут. Найдены наиболее целесообразные способы добавления селена и орошения насадки, состоящие в управляемой подаче исходного селена из внешнего источника по трубке ввода  $H_2$  непосредственно в куб реактора, откуда он, испарившись в режиме кипения, поднимается в вышележащие зоны синтеза и конденсации и участвует в циркуляции селена в виде встречных потоков пара и орошающего насадку расплава. Разработаны способы непрерывного определения уровня расплава селена в кубе с помощью комбинированной термопары с несколькими спаями в зоне возможного положения уровня и характеристик генерируемой смеси с помощью ротаметров на входе и выходе генератора. Показаны возможность и целесообразность изготовления реакторов генераторов из кварцевого стекла и найдены наиболее удачные конструкции генераторов. Рассмотрены проблемы, возникшие при разработке и практическом использовании генераторов этого типа, и пути их решения.*

Ключевые слова: генератор  $H_2Se$ ; смесь  $H_2Se-H_2$ ; орошаемая селеном насадка; добавление селена в реактор

DOI: 10.31857/S0044461821010047

Селеноводород ( $H_2Se$ ) используется для получения селенидов и селеноорганических соединений, для создания тонкопленочных солнечных элементов и для других целей [1–4]. Важное свойство  $H_2Se$  — метастабильность, термодинамическая неравновесность в условиях процессов, где он используется в качестве реагента. Применяя подобные реагенты, можно достичь значительно больших движущих сил процесса (например, пересыщений при осаждении селенидов), чем дают обычные стабильные реагенты при тех же концентрациях. В то же время он обладает чрезвычайно высокой токсичностью, опасность которой усугубляется высокой летучестью  $H_2Se$  (при комнатной температуре давление в баллоне со сжи-

женным селеноводородом около 1 МПа и с ростом температуры экспоненциально увеличивается) [1]. Это очень сильно усложняет и удорожает получение, транспортировку, хранение и использование селеноводорода. Эту проблему можно существенно смягчить или полностью снять, объединив процесс получения  $H_2Se$  с его использованием в едином процессе и на одной установке. Однако для некоторых процессов, в которых  $H_2Se$  используется в качестве реагента, вводимого в зону основной реакции непрерывно и стабильно в течение длительного времени, осуществление такого подхода оказывается весьма затруднительным из-за непригодности известных генераторов  $H_2Se$  для работы в таком режиме. К по-

добным процессам относится, например, получение  $ZnSe$  химическим газофазным осаждением на основе взаимодействия  $H_2Se$  с паром цинка [2].

Цель исследования — разработка генераторов, пригодных для длительного непрерывного генерирования смеси  $H_2Se-H_2$  с высокостабильными характеристиками.

### Экспериментальная часть

Использовали электропечи с прозрачными продольными окнами, дающими возможность визуально наблюдать за распределением в реакторе генератора жидкого и газообразного селена. Пар селена визуально обнаруживали по характерной для него желтой окраске, интенсивность которой достигала максимума в насыщенном паре.

В опытах использовали селен марки ос.ч. (ОАО «Реактив»), баллонные аргон газообразный высокой чистоты и водород газообразный марки ч. (ООО «Технические газы»), дополнительно очищенные от пыли, кислорода и влаги (до «точки росы» 200 К).

Реакторы генераторов делали из прозрачного кварцевого стекла, а ненагреваемые части аппаратов — из нержавеющей стали, алюминиевых сплавов и фторопласта. Элементами насадки обычно служили кольца Рашига диаметром 5 мм. В генераторах со стеклоуглеродной насадкой использовался стеклоуглерод марки СУ-2000.

Температуру определяли с помощью хромель-алюмелевых термопар. Для измерения и фиксации температур в разных точках генератора и для определения положения уровня расплава в кубе использовали шестиканальный измерительный прибор автоматического уравнивания КСП4 с встроенным позиционным регулятором.

Давление в газовых линиях измеряли деформационными мановакуумметрами с чувствительными элементами из латуни или нержавеющей стали (ТМВ-510 и ТМВ-321, ГОСТ 2405–88). Для определения расхода газов использовали ротаметры типа РМ-ГС.

Состав смеси  $H_2Se-H_2$  определяли волнометрическим методом — по времени заполнения известного объема смесью до и после удаления из нее  $H_2Se$  (поглощением щелочью). Наиболее точное определение состава (необходимое, например, для построения рабочих графиков для непрерывного контроля характеристик генерируемой смеси) осуществляли с использованием разработанного нами аппарата с увеличенным по сравнению с промышленным газоанализатором ВТИ-2 измерительным объемом.

Направляемые на выброс газовые смеси, содержащие  $H_2Se$ , пропускались через барботер с раствором  $KOH$  для поглощения  $H_2Se$  и далее через стеклянный барботер с раствором  $CuSO_4$ , служащий для визуального контроля отсутствия  $H_2Se$  в выбрасываемых газах.

### Обсуждение результатов

Был выбран прямой синтез  $H_2Se$ , при котором используются только селен и водород, в то время как в косвенных методах получения  $H_2Se$  применяются и другие вещества (селениды металлов, вода, кислоты, парафин и др.), которые могут попадать в синтезируемый продукт и, следовательно, загрязнять его. Отметим, что прямой синтез  $H_2Se$  всегда дает его смесь с  $H_2$ , поэтому генератор на его основе является генератором смеси  $H_2Se-H_2$ , а не генератором  $H_2Se$ .

Генераторы прямого синтеза  $H_2Se$  на основе пропускания  $H_2$  над лодочкой с селеном или с барботированием  $H_2$  через расплав селена [5] оказываются непригодными для названных выше процессов, прежде всего из-за очень малой продолжительности непрерывной работы и нестабильности состава генерируемой смеси. В генераторах разработанного нами типа непрерывное, хорошо контролируемое образование смеси с высокостабильными характеристиками в течение длительного времени обеспечивается, во-первых, синтезом  $H_2Se$  путем пропускания  $H_2$  через орошаемую жидким селеном насадку [6], во-вторых, добавлением по мере необходимости селена из внешнего источника в реактор синтеза  $H_2Se$ . Добавление селена из внешнего источника помогает радикально решить проблему увеличения продолжительности непрерывной работы генератора (максимальная продолжительность определяется емкостью внешнего источника селена), а также способствует эффективному использованию преимуществ синтеза в орошаемой насадке перед другими вариантами.

Что касается генераторов барботажного типа, то следует отметить, что в области небольших значений высоты столба селенового расплава в барботере наблюдается очень сильная зависимость состава образующейся смеси  $H_2Se-H_2$  от высоты столба. Это приводит к значительной нестабильности состава смеси даже при относительно небольшом непостоянстве уровня расплава. Устранить или ослабить эту зависимость можно, увеличив высоту столба расплава в барботере, но это вызывает нежелательное во многих случаях возрастание падения давления на генераторе и увеличение количества селена в барботере. При большом количестве селена изменение его объема

при плавлении/затвердевании (на начальной и завершающей стадиях и в аварийных режимах) довольно велико, и стенки барботажного реактора испытывают значительные механические воздействия. Это вынуждает изготавливать реактор из прочной нержавеющей стали и делает невозможным использование для этого кварцевого стекла. Из-за химического взаимодействия стали с селеном возникает опасность загрязнения синтезируемой смеси и ослабления стенок реактора, что при большой длительности процесса может стать серьезной угрозой безопасности. Кроме того, контроль за процессом в стальном реакторе очень затруднен (в частности, затруднено определение количества селена в барботере). Таким образом, увеличение высоты столба расплава в барботере с целью улучшения характеристик барботажного генератора приводит к появлению ряда проблем.

При синтезе  $H_2Se$  в орошаемой селеном насадке состав генерируемой смеси определяется условиями в насадке и не зависит от количества селена в других областях реактора, в том числе в испарительном кубе, содержащем наибольший компактный объем селена и потому наиболее важным в плане воздействия селена на стенки реактора. Благодаря этому необходимое для нормальной работы генератора количество селена в кубе может быть очень небольшим и потому безопасным в плане появления недопустимых механических напряжений в стенках реактора при плавлении/затвердевании селена. Дополнительной, легко реализуемой благодаря малому количеству селена в кубе превентивной мерой безопасности может быть и полное освобождение куба от конденсированного селена перед охлаждением (и последующим нагреванием в следующем опыте) реактора путем связывания селена в  $H_2Se$  или перевода в пар и конденсации в большом объеме более холодной насадки. Это позволяет изготавливать реактор из кварцевого стекла, которое в отличие от нержавеющей стали не взаимодействует с селеном и селеноводородом, что очень важно прежде всего в плане повышения чистоты синтезируемой смеси. Кроме того, благодаря прозрачности стекла облегчается визуальный контроль за процессами внутри реактора. Поддерживать нужное количество селена в кубе можно с помощью управляемого добавления селена из внешнего источника. Поскольку состав генерируемой смеси не зависит от количества селена в кубе, требования к точности его поддержания и равномерности добавления селена могут быть весьма мягкими.

Орошение насадки и добавление селена извне могут осуществляться по-разному, но наиболее целесообразен вариант с подачей селена из внешнего

источника по трубке ввода  $H_2$  непосредственно в куб, откуда он, испарившись в режиме кипения, поднимается в вышележащие зоны и участвует в циркуляции селена в виде встречных потоков пара и орошающего насадку расплава, напоминающей циркуляцию в ректификационной колонне.

Генераторы на основе пропускания  $H_2$  над лодочкой с селеном для упомянутых выше важных случаев оказываются совершенно непригодными не только из-за очень малой продолжительности непрерывной работы и нестабильности состава генерируемой смеси, но и из-за неприемлемо низкой производительности. Производительность генераторов с использованием синтеза  $H_2Se$  в орошаемой насадке значительно ее превышает (более чем на порядок [6]) и приближается к производительности барботажных генераторов.

При исследовании процесса генерирования  $H_2Se$  нами применялись различные, подчас весьма сложные в изготовлении и использовании реакторы. Для разрабатываемого типа генераторов были найдены довольно простые схемы генератора и его основной части — реактора (рис. 1).

В реакторе подобной конструкции можно выделить четыре следующие друг за другом функциональные зоны: 1) зона кипения селена (куб 10); 2) зона синтеза  $H_2Se$  (заполнена насадкой 9, длина зоны больше диаметра в 5–10 раз); 3) зона основной конденсации селена (с конденсатором 7 в виде перевернутого вверх дном стакана, длина стакана в несколько раз больше диаметра); 4) зона окончательной конденсации и улавливания селена (фильтр-конденсатор, заполнена насадкой 6, длина зоны в 8–12 раз больше диаметра; большая длина зоны вызвана необходимостью охлаждения газового потока до комнатной температуры в конце зоны, ее можно укоротить, используя искусственное охлаждение, например обдув холодным воздухом).

Рабочие температуры: в зоне куба до  $800^\circ C$  (снаружи реактора), в зоне синтеза  $560\text{--}650^\circ C$ , в зоне основной конденсации снижаются к концу зоны до примерно  $250^\circ C$  и далее в четвертой зоне уменьшаются до комнатных значений в верхней части реактора. Нужные температурные условия создают с помощью системы печей и экранов. Желательно, чтобы была предусмотрена возможность независимого смещения печей разных зон вдоль реактора, что облегчает создание в реакторе нужных распределений температуры.

Работа генератора происходит следующим образом. Исходный гранулированный селен из бункера 1 с помощью дозатора 2 подают по вводной

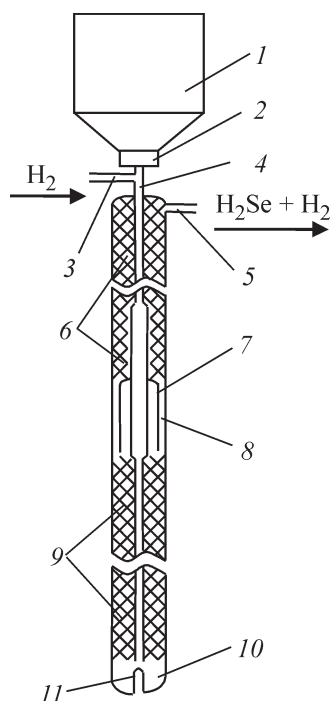


Рис. 1. Схема генератора (печи, экраны и термопары не показаны).

1 — бункер с гранулированным селеном, 2 — дозатор с электроприводом, 3 — штуцер ввода водорода, 4 — трубка подачи селена и водорода в куб, 5 — штуцер вывода генерируемой смеси  $H_2Se-H_2$ , 6 — насадка фильтра-конденсатора, 7 — основной конденсатор селена, 8 — кольцевой канал для вывода парогазовой смеси из зоны синтеза, 9 — насадка зоны синтеза, 10 — куб, 11 — карман для термопар.

трубке 4 в куб 10 вместе с водородом. Испаряясь в кубе в режиме кипения, селен проходит через насадку зоны синтеза 9, конденсируясь частью в ней, а частью в вышележащих зонах, откуда образовавшийся жидкий селен стекает в зону синтеза, поддерживая нужное орошение ее насадки. Пар селена, проникающий внутрь конденсатора в основном за счет тепловой конвекции и диффузии, конденсируется на его поверхности и на вводной трубке, охлаждаемой текущим по ней водородом. Температура в конденсаторе должна превышать температуру плавления селена настолько, чтобы конденсирующийся селен мог стекать в зону синтеза. Поток парогазовой смеси, образовавшейся в зоне синтеза, проходит снаружи конденсатора по кольцевому каналу 8, где происходит охлаждение смеси, выделение из нее селена и стекание его в зону синтеза. В канале 8 происходит также необходимая для исключения распада  $H_2Se$  его «закалка» за счет быстрого охлаж-

дения при движении парогазовой смеси по узкому зазору. Синтезированная смесь  $H_2Se-H_2$  окончательно освобождается от селена в фильтре-конденсаторе. Сконденсировавшийся в начальной его части жидкий селен стекает в канал 8, остальной селен остается в фильтре. Насадка фильтра значительно облегчает конденсацию селена, обеспечивая ей возможность протекания с высокой скоростью по наиболее выгодному поверхностному механизму. Кроме того, она способствует задерживанию взвеси частиц селена, появляющихся в результате гомогенной конденсации. Регенерация фильтра-конденсатора (очистка от селена) возможна без вскрытия реактора путем удаления селена из фильтра-конденсатора за счет плавления и стекания селена в зону синтеза или его отгонки обратным потоком газа ( $Ar$  или  $H_2$ ) при соответствующем распределении температуры в реакторе.

Интенсивность орошения насадки определяется интенсивностью кипения селена в кубе, и ею можно управлять, изменяя напряжение на электронагревателе куба.

Трубка 4 должна обеспечивать свободное прохождение гранул в куб и надежное предупреждение потоком водорода (или аргона на начальной и завершающей стадиях) нежелательного проникновения в трубку пара селена из куба и его конденсации в более холодных частях генератора. Конденсация селена на стенках трубки нежелательна прежде всего потому, что может мешать свободному движению гранул из-за уменьшения прохода и увеличения шероховатости стенок. Для предупреждения недопустимого проникновения пара в трубку желательно уменьшать ее диаметр, что способствует снижению потока пара и увеличивает противодействие ему встречного движения газа. Уменьшение диаметра трубки ограничено требованием движения гранул без образования затворов и пробок, снизить риск появления которых можно, уменьшая количество гранул, одновременно вводимых в трубку. При подаче селена по одной грануле возможность образования затворов в трубке с внутренним диаметром, превышающим максимальный размер наиболее крупных гранул, казалось бы, вообще исключается. Однако в нагретых частях такой трубки возможно скопление гранул и образование пробок из-за размягчения и прилипания к кварцу стеклообразных гранул при температурах ниже температуры плавления кристаллического селена. Избежать этого можно, увеличив диаметр трубки в области температур размягчения гранул и тем самым исключив возможность касания гранулами стенок. В наших дозаторах дозировочная лунка вмещала 3–6 гранул. Благодаря растянутой во времени выгрузке их из



лунки они поступали в трубку не все одновременно, но опасность попадания в трубку сразу нескольких гранул все же не исключалась. Это вынуждало использовать трубки довольно большого внутреннего диаметра (около 12 мм), который в местах расширения был еще на 3–6 мм больше, и приводило к тому, что диаметр реактора оптимального вида (рис. 1) не мог быть меньше 40 мм из-за невозможности нужным образом разместить в нем насадку. Из-за этого в реакторах меньшего диаметра трубку подачи селена и водорода приходилось смещать от центра к стенке или даже выносить наружу реактора, а ее диаметр уменьшать и использовать поштучную подачу гранул. В этих случаях пробки иногда все же образовывались. Мы устраняли их нагревом с помощью накладной печи или газовой горелки.

Очень высокая вязкость расплава селена, быстро увеличивающаяся с понижением температуры, затрудняет стекание расплава в области невысоких температур. В узком кольцевом канале вывода полученной парогазовой смеси из зоны синтеза в условиях мешающего встречного тока смеси это может приводить к полному перекрытию канала. Во избежание этого в низкотемпературных частях канал целесообразно максимально расширять, оставляя его узким только в высокотемпературных частях, где текучесть расплава достаточно высока, но может происходить нежелательное термическое разложение селеноводорода. Для ослабления разложения время пребывания смеси в области опасных температур ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) желательнее делать как можно меньше, что достигается уменьшением ширины и длины канала. В рассматриваемом реакторе (рис. 1) эти требования обеспечиваются тем, что узкий кольцевой канал  $\delta$  (шириной 1–2 мм) между стенками конденсатора и реактора выше конденсатора делают сильно расширяющимся, переходящим в значительно более широкое кольцевое пространство в зоне фильтра-конденсатора. Предполагаемая желательная температура в месте расширения канала — ориентировочно  $250^{\circ}\text{C}$ . Однако необходимо иметь в виду, что фактические температуры в реакторе в значительной мере определяются внутренними процессами (в частности, конденсацией селена, сопровождающейся выделением большого количества тепла) и очень сильно отличаются от измеряемых снаружи реактора. Поэтому при оптимизации условий в месте расширения канала нужно использовать и корректировку опытным путем. Следует стремиться создать такие условия, при которых сконденсировавшийся в расширенной части канала расплав мог стекать в узкую часть  $\delta$  (и далее в зону синтеза) по возможности

полнее, но без перекрытия канала недопустимым образом. Управлять условиями в области расширения канала можно путем изменения положения печи относительно реактора, при необходимости можно использовать также локальные цилиндрические экраны.

Уровень жидкого селена в кубе удобно определять с помощью комбинированной термопары (или нескольких отдельных термопар) с двумя-четырьмя рабочими спаями, расположенными в кубе на разной высоте в области возможного положения уровня. Так как температура внутри кипящего расплава равна температуре кипения селена при рабочем давлении, а над расплавом (и под ним) она заметно выше, то по сигналам термопары легко устанавливают фактическое положение уровня расплава. Комбинированную термопару лучше размещать в специальном кармане внутри куба, но можно, как показал опыт, располагать и снаружи, прижав ее спаи к стенке куба. Для измерения температуры и определения положения уровня расплава мы использовали шестиканальный прибор автоматического уравнивания КСП4 с встроенным регулятором. По сигналам комбинированной термопары регулятор выдает команды на реле, управляющие включением/выключением сигнальных светодиодов на пульте оператора и (в автоматическом режиме) электропривода дозатора. На переходных этапах (включение, выведение на рабочий режим и выключение генератора) оператор сам управляет дозатором, включая и выключая его двигатель тумблером на пульте. На основном этапе поддержание требуемого уровня селена в кубе можно осуществлять в автоматическом режиме.

Благодаря прозрачности стенок куба возможно определение уровня расплава и оптическим методом. В этом случае используют достаточную для прохождения светового луча прозрачность пара селена и полную непрозрачность объема его расплава.

Для непрерывного определения расхода и состава генерируемой смеси удобным оказался метод, основанный на зависимости показаний ротаметров от состава газа. Ротаметр на входе генератора позволяет найти общий расход смеси, равный расходу вводимого в генератор водорода, а ротаметр на выходе — ее состав (по заранее построенным графикам). Мы использовали ротаметры типа РМ-ГС, в которых пластмассовые поплавки заменяли специально изготовленными алюминиевыми поплавками гантелевидной формы, что позволяло повысить точность и надежность измерений за счет исключения залипания поплавков из-за электризации и разложения  $\text{H}_2\text{Se}$ . Конечно, для этих целей могут использоваться

и специальные электронные измерители расхода и состава смеси  $H_2Se-H_2$ .

Для управляемой подачи гранулированного селена из бункера в реактор был разработан герметичный дозатор (рис. 2). Дозатор верхней тонкостенной конической частью приваривают к бункеру, а через расположенный снизу штуцер 16 соединяют с реактором с помощью короткого толстостенного вакуумного шланга. Вал 3 дозатора связан с выходным валом электропривода через простую поводковую муфту, защищающую дозатор от нежелательных продольных, поперечных и угловых воздействий привода. В качестве привода мы использовали электродвигатель с встроенным редуктором типа РД-09 с частотой вращения вала  $8 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

При вращении ротора гранулы селена из бункера переносятся в дозирующих лунках ротора к выходу дозатора, откуда через штуцер 16 попадают в реактор. Скорость поступления селена в реактор определяется количеством лунок в роторе, их вместимостью и частотой вращения ротора. В наших дозаторах ротор

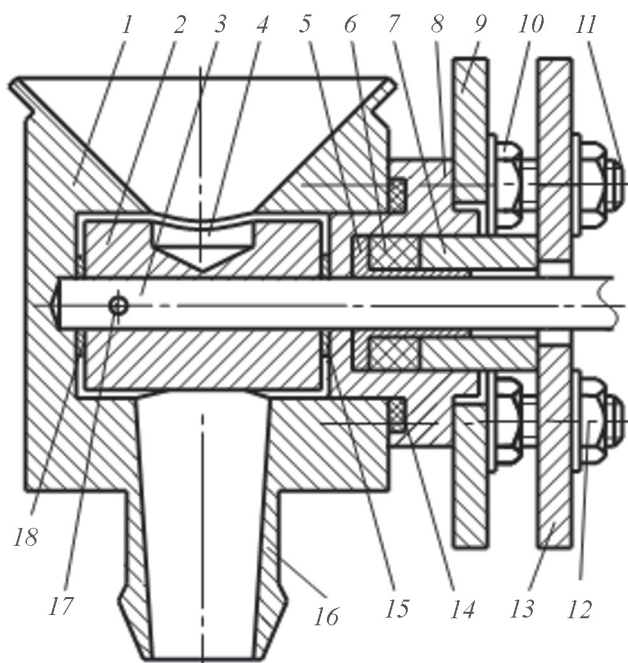


Рис. 2. Схема дозатора.

- 1 — корпус дозатора, 2 — ротор, 3 — вал, 4 — дозирующая лунка, 5 — антифрикционная фторопластовая манжета, 6 — обжимающая резиновая прокладка, 7 — нажимной латунный вкладыш, 8 — корпус резинофторопластового уплотнения, 9 — кольцо, 10 — гайка сжатия уплотняющей прокладки, 11 — шпилька М6, 12 — гайка сжатия обжимающей прокладки, 13 — диск, 14 — уплотняющая резиновая прокладка, 15 — шайба, 16 — выходной штуцер, 17 — штифт, 18 — шайба.

имел три лунки вместимостью 3–6 гранул каждая. Учитывая опасность образования пробок в трубке подачи гранул, такие характеристики нельзя признать оптимальными. Целесообразнее было бы делать емкость лунки меньше (вплоть до одной гранулы), а количество лунок в роторе больше.

Ротор изготовлен из алюминиевого сплава, отличающегося превосходной инертностью по отношению к селену, и жестко связан с помощью штифта 17 со стальным полированным валом 3. В наших дозаторах ротор имел диаметр 20 мм, вал — 6 мм. Ротор размещается внутри корпуса 1 с минимальным зазором, исключая их взаимное трение. Необходимая для этого радиальная центровка вала обеспечивается двумя цилиндрическими опорами скольжения, образованными отверстием в дне корпуса уплотнения 8 и гнездом в стенке корпуса дозатора 1. Нужное продольное положение ротора поддерживается с помощью фторопластовых шайб 15 и 18 у его торцов. Корпуса 1 и 8 и бункер сделаны из нержавеющей стали одной марки. На условия работы привода и бункера очень сильно и нежелательным образом влияют, повышая их температуру, конвективные потоки воздуха, создаваемые печами генератора. В силу особенностей стеклообразного состояния гранулы селена в бункере начинают быстро слипаться даже при совсем небольшом нагреве, что совершенно недопустимо, так как может привести к остановке процесса. Для предупреждения нагрева обязательно нужна защита бункера от создаваемых печами потоков, для чего мы использовали систему плоских и конических экранов. В необходимых случаях дополнительно обдували бункер холодным воздухом с помощью вентилятора.

Генератор, предназначенный для простых непродолжительных опытов, может быть сделан в существенно более простом и дешевом варианте, в котором вместо самых сложных и дорогих частей (бункер, дозатор с электроприводом и блок автоматики) используется стеклянная ампула, герметично соединенная с помощью отрезка эластичного шланга с трубкой ввода  $H_2$ , и самые простые измерительные приборы для определения температуры. Гранулы селена, заранее загруженные в ампулу, по мере необходимости осторожно поштучно или очень небольшими порциями в реактор, должным образом наклоняя ампулу. Генератор в таком варианте может быть изготовлен в любой лаборатории, имеющей кварцевую мастерскую. Подобный способ добавления селена извне мы использовали в генераторах с диаметром реактора меньше 40 мм.

Были изготовлены и изучены в разных режимах работы генераторы рассматриваемого типа с реакторами

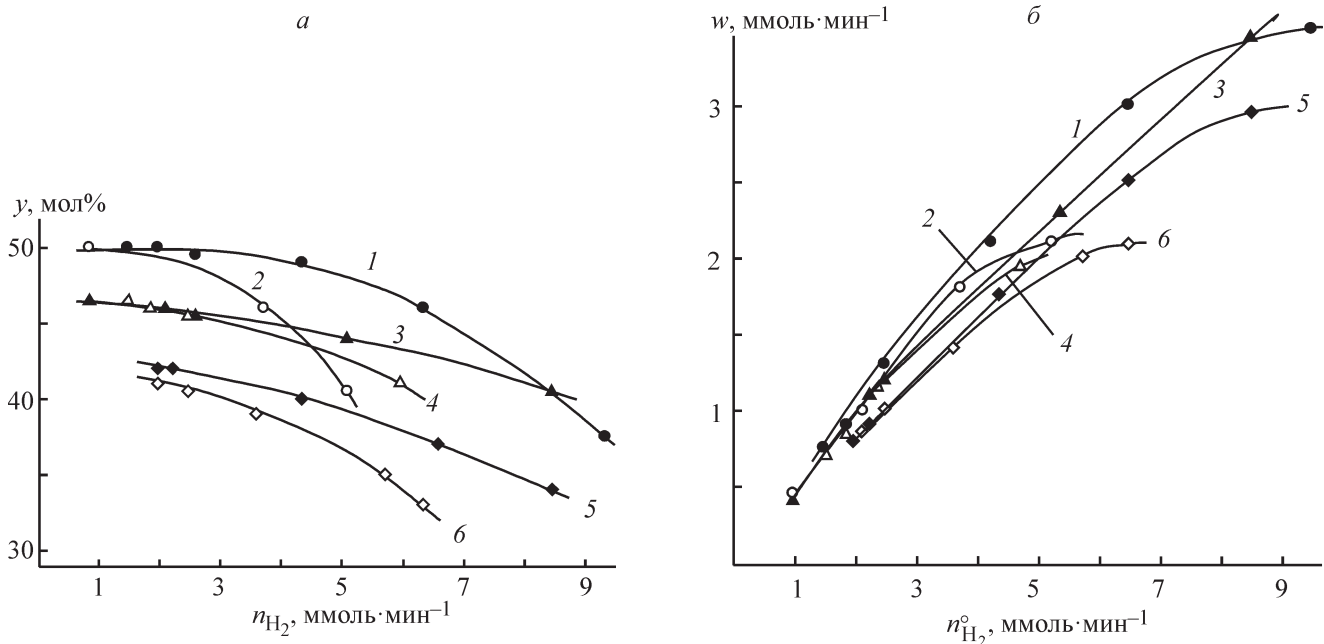


Рис. 3. Содержание  $\text{H}_2\text{Se}$  в генерируемой смеси (а) и производительность по селеноводороду (б) в зависимости от расхода вводимого в генератор водорода для разных материалов насадки и ее температур. 1 — стеклоуглерод,  $650^\circ\text{C}$ ; 2 — кварц,  $650^\circ\text{C}$ ; 3 — стеклоуглерод,  $600^\circ\text{C}$ ; 4 — кварц,  $600^\circ\text{C}$ ; 5 — стеклоуглерод,  $560^\circ\text{C}$ ; 6 — кварц,  $560^\circ\text{C}$ .

диаметром от 20 до 70 мм. Они позволяли генерировать смесь с 50%-ным содержанием  $\text{H}_2\text{Se}$  (при  $650^\circ\text{C}$  в зоне синтеза), обеспечивая производительность по селеноводороду от 0.03 (самые малые генераторы) до 6 моль  $\text{H}_2\text{Se}$  в час (генератор с реактором диаметром 70 мм). В случае допустимости снижения содержания  $\text{H}_2\text{Se}$  в смеси производительность по  $\text{H}_2\text{Se}$  может быть значительно увеличена за счет повышения расхода вводимого в генератор водорода.

Характеристики генерируемой смеси и производительность по селеноводороду определяются расходом водорода на входе в генератор, размерами (объемом) зоны синтеза, температурой в ней, видом насадки и интенсивностью ее орошения. В качестве иллюстрации этих зависимостей на рис. 3 приведены экспериментальные результаты, полученные на генераторе с реактором диаметром 20 мм при интенсивности орошения, обеспечивающей присутствие во всей зоне синтеза жидкого селена и его насыщенного пара.

### Выводы

Генераторы смеси  $\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2$  на основе орошаемой жидким селеном насадки, снабженные системой управляемой подачи в реактор селена из источника вне реактора, пригодны для использования в разных процессах, в том числе в процессах, требующих

длительного непрерывного генерирования смеси с высокостабильными характеристиками.

Благодаря очень малому компактному объему селена в реакторе, необходимому для работы генератора разработанного типа, исключаются механические воздействия на стенки реактора, связанные с плавлением/затвердеванием селена. Это позволяет изготавливать реактор из кварцевого стекла, что важно в плане повышения чистоты процесса и облегчения его визуального контроля.

Исходный селен из внешнего источника целесообразнее всего подавать по трубке ввода  $\text{H}_2$  непосредственно в куб, откуда он, испарившись в режиме кипения, поднимается в вышележащие зоны синтеза и конденсации и участвует в циркуляции селена в виде встречных потоков пара и орошающего насадку расплава. Интенсивность орошения насадки определяется интенсивностью кипения селена в кубе.

Для обеспечения свободного прохождения гранул по трубке ввода  $\text{H}_2$  и предупреждения проникновения пара селена из куба и его конденсации в более холодных частях генератора диаметр трубки необходимо оптимизировать с учетом количества одновременно вводимых в трубку гранул и их размеров и делать разным в разных температурных областях — в области возможного размягчения и прилипания гранул к кварцу его следует увеличить для исключения ка-

сания гранулами стенок. Количество одновременно вводимых в трубку гранул желательнее уменьшать, стремясь к поштучной подаче.

Уровень жидкого селена в кубе удобно определять с помощью комбинированной термопары с несколькими спаями, расположенными в кубе на разной высоте в области возможного положения уровня. Так как температура внутри кипящего расплава равна температуре кипения селена при рабочем давлении, а над расплавом она заметно выше, то по сигналам термопары легко устанавливается фактическое положение уровня расплава.

Характеристики генерируемой смеси и производительность по селеноводороду определяются расходом водорода на входе в генератор, размерами (объемом) зоны синтеза, температурой в ней, видом насадки и интенсивностью ее орошения.

#### Благодарности

Авторы выражают искреннюю и глубокую благодарность инженеру С. О. Борисову и студентам В. Н. Волову, А. П. Гаврилину, С. А. Кабановой и А. В. Прокофьеву, принявшим активное участие в работах по созданию и изучению генератора.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### Информация об авторах

*Роенков Николай Дмитриевич*, к.т.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1919-8403>

*Александров Сергей Евгеньевич*, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0129-0479>

#### Список литературы

- [1] *Yaws C. L.* Matheson Gas Data Book. 7th Ed. New York: McGraw-Hill, 2001. P. 470–475.
- [2] *Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Семенов В. С.* Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка // Фотоника. 2015. № 6. С. 90–99.
- [3] *Schulte J., Harbauer K., Ellmer K.* Toward efficient  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells prepared by reactive magnetron co-sputtering from metallic targets in an  $Ar:H_2Se$  atmosphere // Progress in Photovoltaics. 2015. V. 23. N 12. P. 1793–1805.  
<https://doi.org/10.1002/pip.2622>
- [4] *Vent-Schmidt T., Andrews L., Thanthiriwatte K. S., Dixon D. A., Riedel S.* Reaction of laser-ablated uranium and thorium atoms with  $H_2Se$ : A rare example of selenium multiple bonding // Inorg. Chem. 2015. V. 54. N 20. P. 9761–9769.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01383>
- [5] Pat. G.B. 1508749 (publ. 1978). Improvements in or relating to processes for producing hydrides.
- [6] Пат. РФ 1502457 А1 (опубл. 1989). Способ получения селенидов металлов.